

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 日
Date of Application:

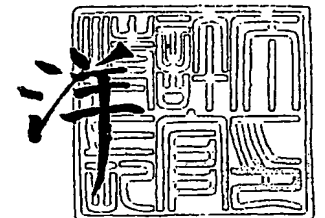
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 5 6 1 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 5 5 6 1 0]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【審類名】 特許願
【整理番号】 TTP100992
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07F 7/04
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社
 宇部研究所内
 【氏名】 黒田 信行
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社
 宇部研究所内
 【氏名】 津川 光正
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社
 宇部研究所内
 【氏名】 畠中 早苗
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社
 宇部研究所内
 【氏名】 藤本 幹夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000000206
 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
 【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012254
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

第 1 段で、 SiX_4 （但し、X はハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ （但し、 R^1 は炭素数 1～4 の炭化水素基である。）で示されるテトラアルコキシシランとを R^1OH 存在下に反応させて $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第 2 段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数 1～4 の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンを反応させ、 $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシジアルキルアミノシランを製造するにあたり、第 1 段反応において、 SiX_4 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 及び R^1OH の合計量に対して、 R^1OH が 1.5～30wt% であることを特徴とするトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造法。

【請求項 2】

該第 1 段の反応で得られた反応混合物を単離精製すること無く、ジアルキルアミンと反応させることを特徴とする請求項 1～2 に記載のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項 3】

該 SiX_4 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 、 R^1OH 、 R^2_2NH 、 $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ および $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ における X がクロルであり、かつ、 R^1 および R^2 がエチルであることを特徴とする請求項 1～3 に記載のトリエトキシジエチルアミノシランの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】シラン化合物の製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの新規な製造方法に関するものである。

アルコキシ（ジアルキルアミノ）シランは α -オレフィンの重合又は共重合用触媒成分として重要な化合物である。

【背景技術】

【0002】

アルコキシ（ジアルキルアミノ）シランは、グリニヤール試薬を用いる方法以外に、ハロゲン化アルコキシシランを原料として製造する方法が知られている。

【0003】

上記のハロゲン化アルコキシシランの製造方法としては、従来、例えば、クロロエトキシシランは非特許文献1（J. Am. Chem. Soc., 68巻, 70ページ, 1946年）並びに非特許文献2（Khimiya i Industriya, 6号, 248ページ, 1983年）においては、テトラクロロシランとエタノールを反応させて製造する方法が開示されている。これらの方法では例えば非特許文献2に示されているように、エトキシ基を1つ導入したトリクロロエトキシシランは90%、2つ導入したジクロロエトキシシランは95%の収率で得られるが、3つ導入したトリエトキシクロロシランでは80%と低収率になる問題がある。

【0004】

一方、特許文献1（特開平5-310751号公報）においては、テトラクロロシランとテトラアルコキシシランを酸触媒存在下に反応させて製造する方法が提案されている。しかしながら、実施例の収率は高々60から75%で、より高い収率で得られる方法が望まれている。

【0005】

さらに、クロロトリエトキシシランについては、非特許文献3（Zhurnal Obshchei Khimii, 65巻, 1142ページ, 1995年）において、0.02~1.0wt%のエタノール存在下でテトラクロロシランとテトラアルコキシシランを反応させて、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ が最高90%の収率（仕込みの原料Si基準で81.5%の収率）で得られることが開示されている。

この方法では反応完結に長時間（17~96hr）を要するため、生産性が低いという問題があった。

【0006】

また、非特許文献4（Trudy Instituta -Moskovskii Khimiko-Tekhnologicheskii Institut imeni D. I. Mendeleeva (1972), No. 70 140-2）には、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ と Et_2NH とを反応させて $\text{Et}_2\text{NSi}(\text{OEt})_3$ がえられることが報告されている。

しかしながら一端 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ を単離精製することは少なからず物質損失を引き起こし、さらには精製工程が増加するので好ましくない。

【0007】

【特許文献1】特開平5-310751号公報

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 68巻, 70ページ, 1946年

【非特許文献2】Khimiya i Industriya, 6号, 248ページ, 1983年

【非特許文献3】（Zhurnal Obshchei Khimii, 65巻, 1142ページ, 1995年）

【非特許文献4】Trudy Instituta -Moskovskii Kh

imiko-Tekhnokogcheskii Institut imeni
D. I. Mendeleeva (1972), No. 70 140-2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

すなわち、本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決し、生産性の高いトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの経済的な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明は、第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ （但し、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるテトラアルコキシシランとを R^1OH 存在下に反応させて $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンを反応させ、 $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシジアルキルアミノシランを製造するにあたり、第1段反応において、 SiX_4 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 及び R^1OH の合計量に対して、 R^1OH が1.5～30wt%であることを特徴とするトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造法に関する。

【0010】

また、本発明は、該第1段の反応で得られた反応混合物を単離精製すること無く、ジアルキルアミンと反応させることを特徴とする上記のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法に関する。

【0011】

また、本発明は、該 SiX_4 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 、 R^1OH 、 R^2_2NH 、 $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ および $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ におけるXがクロルであり、かつ、 R^1 および R^2 がエチルであることを特徴とする上記のトリエトキシジエチルアミノシランの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、トリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランを、短時間に高収率で提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明のハロゲン化アルコキシシランの製造方法で用いられる SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランとしては、テトラフルオロシラン、テトラクロロシラン、テトラプロモシランなどが挙げられる。中でも、テトラクロロシランが好ましい。

【0014】

$\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ で示されるテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが挙げられる。中でも、テトラエトキシシランが好ましい。

【0015】

SiX_4 と $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ との反応は、溶媒を用いなくとも進行するが、原料および反応生成物と反応しないような溶媒を用いて行うこともできる。溶媒を用いる場合、溶媒としては、n-ヘプタン、トルエン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。

この際、触媒として使用される R^1OH は具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、i-プロピルアルコール、t-ブチルアルコールなどがあげられるが、エチルアルコールが特に好ましい。

【0016】

反応に使用する R^1OH の量は、 SiX_4 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 及び R^1OH の合計量に対し

て、好ましくは1.5~30wt%であり、さらに好ましくは2.0~10wt%である。これより使用量が少ないと反応が遅く、これより多いと SiX_4 との反応により消費量が多く、収率が低下する。

【0017】

反応温度は、 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ が好ましく、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ がより好ましい。これより低い温度では反応が遅く、これより高い温度では生成した XSi(OR)_3 が分解するため好ましくない。

【0018】

反応時間は、0.05 ~ 6.0 hr が好ましい。

【0019】

SiX_4 と Si(OR)_4 の使用割合は、 XSi(OR)_3 を目的とする場合、 $\text{SiX}_4 : \text{Si(OR)}_4 = 1 : 0.5 \sim 1 : 4.0$ が好ましく、 $1 : 2.2 \sim 1 : 3.5$ がより好ましい。

【0020】

SiX_4 と Si(OR)_4 との反応で得られた XSi(OR)_3 は、単離することなく、 R^2_2NH で表されるジアルキルアミンと反応させてトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランを得ることができる。

【0021】

R^2_2NH としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどが挙げられる。中でも、ジエチルアミンが好ましい。

XSi(OR)_3 と R^2_2NH との反応では、大過剰の R^2_2NH を用いる方法が好ましい。

【0022】

本反応は原料および反応生成物と反応しないような溶媒を用いて行うこともできる。溶媒を用いる場合、溶媒としては、*n*-ヘプタン、トルエン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。

【0023】

反応温度は、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $0 \sim 120^\circ\text{C}$ がより好ましく、さらには $0 \sim 80^\circ\text{C}$ が最も好ましい。反応温度において沸点以上の場合には窒素、アルゴンなどの不活性ガスにより加圧して行っても良い。

【0024】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【実施例】

【0025】

(実施例1) 窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた500mlの四つ口フラスコにテトラエトキシシラン139.9g(0.669mol)とエタノール9.2g(4.7wt%) (0.20mol)を仕込み、水冷下、窒素雰囲気下にテトラクロロシラン46.5g(0.274mol)を10分間で滴下した。滴下終了後、 25°C で2時間攪拌し、反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、クロロトリエトキシシランが0.839mol生成していた。これは仕込みのSi基準で89.0%の収率である。

【0026】

$$\text{Si基準の収率(mol\%)} = \frac{\text{生成クロロトリエトキシシラン(mol)}}{\text{仕込みテトラエトキシシラン(mol)} + \text{仕込みテトラクロロシラン(mol)}}$$

【0027】

次に攪拌機、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた3Lの四つ口フラスコにジエチルアミン570g(7.79mol)を仕込み、水冷下、窒素雰囲気下で前記の反応混合物を攪拌しながら30分間で滴下した。この間、内温は $25 \sim 30^\circ\text{C}$ に保った。滴下終了後、2時間攪拌

した後、n-ヘブタンを1L加え、さらに10分間攪拌した。反応液は加圧ろ過し、減圧濃縮後、理論段10段のオールダーショー蒸留塔で4トールの減圧下で62～63℃で蒸留した結果、144.3g(0.613mol)のジエチルアミノトリエトキシシランを得た。これは仕込みのSi基準で65.0%の収率である。

【0028】

Si基準の収率(mol%) = $\frac{\text{取得ジエチルアミノトリエトキシシラン(mol)}}{\text{仕込みテトラエトキシシラン(mol)} + \text{仕込みテトラクロロシラン(mol)}}$

【0029】

(比較例1)

エタノール2.4g(1.27wt%) (0.052mol)を使用した以外は実施例1と同様に反応し、同様の操作を行った。その結果、第1段の反応ではクロロトリエトキシシランの仕込みのSi基準での収率は14.4%であり、第2段の反応後の蒸留によるジエチルアミノトリエトキシシランの取得収率は仕込みのSi基準で8.6%であった。

【0030】

(比較例2)

反応時間を24hrにした以外は比較実施例1と同様に反応し、同様の操作を行った。その結果、第1段の反応ではクロロトリエトキシシランの仕込みのSi基準での収率は72.3%であり、第2段の反応後の蒸留によるジエチルアミノトリエトキシシランの取得収率は仕込みのSi基準で52.2%であった。

【0031】

(実施例2)

エタノール7.0g(3.6wt%) (0.15mol)を使用した以外は実施例1と同様に反応し、同様の操作を行った。

その結果、第1段の反応ではクロロトリエトキシシランの仕込みのSi基準での収率は87.5%であり、第2段の反応後の蒸留によるジエチルアミノトリエトキシシランの取得収率は仕込みのSi基準で63.9%であった。

【0032】

(実施例3)

エタノール4.6g(2.4wt%) (0.10mol)を使用し、第1段の反応温度を40℃にした以外は実施例1と同様に反応し、同様の操作を行った。その結果、第1段の反応ではクロロトリエトキシシランの仕込みのSi基準での収率は78.2%であり、第2段の反応後の蒸留によるジエチルアミノトリエトキシシランの取得収率は仕込みのSi基準で57.3%であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来技術の問題点を解決し、トリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 第1段で、 SiX_4 で示されるテトラハロシランと $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ で示されるテトラアルコキシシランとを R^1OH 存在下に反応させて $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンを反応させ、 $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシジアルキルアミノシランを製造するにあたり、第1段反応において、 SiX_4 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 及び R^1OH の合計量に対して、 R^1OH が1.5～30wt%であることを特徴とするトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-055610
受付番号	50400327809
審類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 3月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 3月 1日
-------	-------------

特願 2004-055610

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏 名

宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/012839

International filing date: 03 September 2004 (03.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-055610
Filing date: 01 March 2004 (01.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse